

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 博 士 后 研 究 工 作 报 告

基于自旋 **Hamiltonian** 量的分子磁性理论计算研究

孙小军

工作完成日期 2008 年 9 月——2010 年 7 月

报告提交日期 2010 年 7 月

厦 门 大 学

2010 年 7 月

基于自旋 Hamiltonian 量的分子磁性理论计算研究

**The theoretical computation for the molecular magnetism  
based on the spin Hamiltonian approach**

博 士 后 姓 名 孙小军

流动站（一级学科）名称 厦门大学化学系

专 业（二级学科）名称 无机化学

研究工作起始时间 2008 年 9 月

研究工作期满时间 2010 年 7 月

厦 门 大 学

2010 年 7 月

## 厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ☒ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

## 内 容 摘 要

单分子磁体、单链磁体等纳米尺寸分子基磁体，由于其特定的结构及其磁性在分子记忆器、量子计算机、航空航天领域的特殊材料等方面潜在的应用价值，已成为材料化学和物理学的一个十分热门的领域和重要前沿阵地。本文基于自旋 Hamiltonian 理论，在对分子磁性的理论计算方法归纳总结的基础上，主要做了以下几个方面的工作：

(1) 从量子力学的基本原理出发，阐述了自旋 Hamiltonian 理论的基本思想，推导了分子磁学中一些常用经验公式的量子力学表达形式，使量子力学与分子磁学这两个交叉学科自然地衔接起来，为从事分子磁学的实验群体及从事理论物理研究的工作人员普及了较好的入门知识。

(2) 介绍了各向同性交换作用项 (HDVV 模型) 的两种计算方法，即矢量加法方法及不可约张量算符方法，给出了课题组合成的六核  $\{\text{Co}_6\}$  及八核  $\{\text{Cu}_8\}$  分子簇的磁性解析表达式，并给出了磁化率的理论计算结果与测量数据之间的比较，得到了合理的磁性参数。

(3) 提出了分别考虑各单离子自旋各向异性 (Single Ion Anisotropic) 及分子总自旋各向异性 (Total Spin Anisotropic) 的相互作用模型，利用耦合自旋波函数、非耦合自旋波函数的表示形式及其它它们之间的转换关系，给出了课题组合成的几个分子磁体的磁化率、磁化强度等磁性物理量的解析表达式或数值的计算结果 (MPC 程序包) 及其反映其磁性的物理参数。

(4) 在介绍一维线性分子链磁性的经典自旋、半量子化自旋的理论计算方法的基础上，推导了包含任意交换系数的磁化率的解析表达式。利用跃迁矩阵方法，给出了同时考虑 Zeeman 项及单离子各向异性时的经典自旋的数值理论计算方法。

**关键词：**自旋 Hamiltonian 理论；HDVV 模型；单离子自旋各向异性；分子总自旋各向异性；MPC 程序包；一维线性分子链

## Abstract

Molecule-based magnets, such as single molecular magnet (SMM) and single chain magnet (SCM), are currently attracting much attention, not only due to their intriguing structures and magnetic properties but also to their potential applications in molecular memory, quantum computer, special material of the aviation, and so on. These subjects are hot in the 21st century in Material Chemistry and Physics. In this paper, based on the spin Hamiltonian approach, several aspects are carried out as follows:

(1) The principle of the spin Hamiltonian approach is elaborated on the quantum mechanics, as well as some famous experiential formulae of the molecular magnetism. So its introduction can be easily grasped by the experimental or theoretical crowds.

(2) Two computational methods of HDVV model, i.e., the vector addition method and the irreducible tensor operator method, are elaborated. The magnetic properties of several compounds as  $\{\text{Co}_6\}$  and  $\{\text{Cu}_8\}$  clusters, synthesized by our groups, are illustrated. Their reasonable magnetic parameters are also given by fitting the measured susceptibility data.

(3) Two exchange models, i.e., single ion anisotropic (SIA) model and total spin anisotropic (TSA) model, are proposed. Using two models, Magnetic properties are also obtained analytically or numerically (using MPC package) in coupled spin wave functions or in uncoupled spin wave functions, respectively. The susceptibilities and the magnetizations, including their reasonable magnetic parameters, of several compounds synthesized by our groups are also illustrated and analyzed in this paper.

(4) Based on the classic and semi-quantum spin theories, the susceptibility of one dimensional linear molecular chain involved by arbitrary exchange coefficients in zero field is derived analytically. Additionally, the susceptibility of one dimensional linear molecular chain involved by applied magnetic field and the single ion anisotropy is also derived numerically on the basis of the transfer matrix method.

**Keywords:** Spin Hamiltonian Approach; HDVV Model; Single Ion Anisotropy; Total Spin Anisotropy; MPC Package; One Dimensional linear Molecular Chain

# 符号说明

本文中如没有特别说明，常用符号表示的意义如下所述。

$\hat{H}$	Hamiltonian 量算符
$\hat{S}$	自旋矢量算符
$\hat{S}_{x,y,z}$	自旋的 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 轴分量算符
$S$	自旋矢量
$B$	外磁场矢量
$S$	自旋量子数
$M$	总自旋磁量子数或磁化强度
$S_i$	单离子自旋量子数
$m_i$	单离子自旋磁量子数
$\chi_m$	摩尔磁化率
$J_{ij}$	第 $i$ 、第 $j$ 磁性离子之间交换能
$D_i$	单离子各向异性的零场分裂因子（简称单离子各向异性因子）
$D$	总自旋各向异性零场分裂因子（简称总自旋各向异性因子）
$g$	朗德因子
$\mu_B$	玻尔磁子
$k_B$	玻尔兹曼常数

# 目 录

1	引言.....	1
2	分子磁性的量子理论基础.....	6
2.1	量子力学的基本原理.....	6
2.2	分子体系 Hamiltonian 量的表示形式.....	7
2.3	单离子磁性的量子理论基础.....	9
2.4	磁性物理量的表示.....	12
2.5	分子场近似理论.....	18
2.6	磁学的常用物理常数及数值计算公式.....	19
3	HDVV 模型的计算方法.....	21
3.1	矢量加法方法.....	21
3.2	不可约张量算符方法.....	29
3.3	HDVV 模型的应用及局限性.....	36
4	各向异性的计算方法.....	39
4.1	分子簇各向异性简介.....	39
4.2	单离子各向异性(SIA)的理论计算.....	40
4.3	总自旋各项异性(TSA)的理论计算.....	44
5	一维线性分子链磁性的计算方法.....	51
5.1	单一交换系数的一维线性分子链.....	51
5.2	任意交换系数的一维线性分子链.....	54
5.3	两种磁性离子时一维线性分子链的半量子理论.....	60
5.4	考虑外磁场及单离子各向异性时的一维线性分子链.....	63
6	结束语.....	68
	附录 A.....	70
	附录 B.....	77
	参考文献.....	79
	致谢.....	86
	博士后期间发表的学术论文.....	89
	个人简历.....	90
	通讯方式.....	91

# 1 引言

传统的磁性材料为铁、钴、镍等金属合金及其金属氧化物, 其组成是以离子或原子为基础, 在高温下合成以金属键或离子键结合的无机磁体, 其磁性来源于长程有序, 称之为原子基磁体。分子基磁体则是以有机成分分子为基块 (building block), 通过化学方法将自旋载体 (自由基、过渡金属离子、稀土金属离子) 与有机配体以特定的形式组合而形成的具有自发磁化行为的分子化合物, 其特点是在低能耗的低温条件下合成, 易通过分子裁剪来调节其结构和功能, 并易于和生物体系相容。因其冻结溶液或分散在聚合物中的样品测得磁性与固体样品的结果类似, 表明这些都是孤立分子短程有序的性质。特别是近年来, 随着单分子磁体 (Single Molecular Magnet, SMM)、单链磁体 (Single Chain Magnet, SCM) 等纳米尺寸分子基磁体的问世, 由于其粒度小、比重轻、具有结构多样及易加工定型等特点, 因此很可能被用作信息存储、航空航天领域的电磁屏蔽、微波吸收等材料。如以单个磁性离子自旋为 1 个单位, 则分子簇的尺寸约为  $10^2-10^4$ , 纳米粒子的尺寸则约为  $10^5-10^8$ , 而宏观顺磁体尺寸则要达到  $10^{20}$  (如图 1.1 所示), 由此可见纳米分子磁性材料其巨大的潜在应用前景。同时, 分子基磁体作为研究量子磁行为到宏观经典磁性质转化的一个非常好的目标物, 更是引发了研究分子基磁体的热潮。

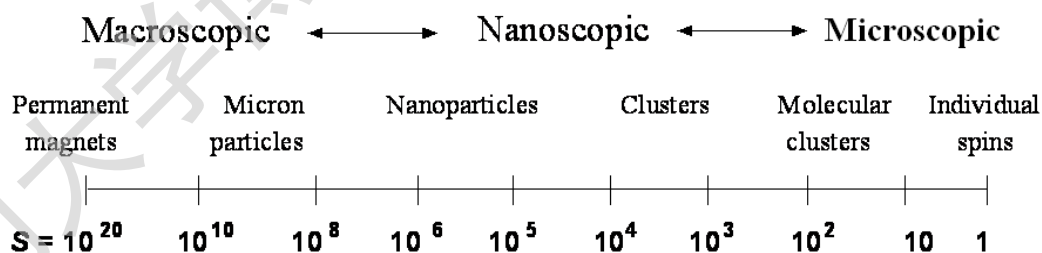


图 1.1 分子基磁性材料尺度对比示意图<sup>[1]</sup>

目前分子磁体按其组成大体可以分为三类<sup>[2]</sup>: 有机化合物、分子聚合物及配合物。其中前两种磁性较弱, 不作为本文的研究重点。配合物是由有机配体围绕金属离子而形成的一类化合物, 这类材料兼具无机和有机材料特点, 只要分子设计合理, 通过调控不同的配体, 可以调控磁体的结构和性质。配合物的磁性主要



来自于带有较大自旋的中心金属离子，它可以提供比纯粹有机材料强得多的磁性，是分子基磁性材料研究的重点。在D. Gatteschi(意大利)、W. Wernsdorfer(法国)<sup>[1][3][4]</sup>、D. N. Hendrickson(美国)、G. Christou(美国)<sup>[5][6][7][8]</sup>、R. Clérac (美国)<sup>[9]</sup>、R. E. P. Winpenny (英国)<sup>[10][11]</sup>、A. K. Powell(德国)<sup>[12]</sup>、H. Oshio<sup>[13][14]</sup> (日本)等研究小组的努力推动下，配合物磁性研究已成为材料化学和物理学的一个十分热门的领域和重要前沿阵地<sup>[15]</sup>。目前国内的北京大学、清华大学、南京大学、南开大学、中山大学、厦门大学等和一些地方高校以及中科院部分研究所都开展了相应的研究工作<sup>[16][17][18][19]</sup>。

然而在物理本质上，分子基磁性材料的磁性来源非常复杂，表现出丰富多彩的磁学性质，使得目前的研究基本上还处于经验积累和定性解释。比如单分子磁体、单链磁体等分子晶体的磁化强度等数据，目前仍没有相关的理论计算能重现。纳米分子晶体其磁性的定量研究主要集中于磁偶合常数和分子自旋密度的计算，磁偶合常数不仅表示了分子晶体中磁性离子间相互作用的类别及其大小，而且还与磁转变温度相关联，所以计算磁偶合常数是一项十分重要而有意义的工作。其中自旋Hamiltonian理论是计算磁耦合常数的一种最基本最常用的方法。自旋Hamiltonian理论需要考虑各磁性离子间的各向同性相互作用、Zeeman效应、各单离子自旋各向异性、分子总自旋各向异性等因素。特别是对于铁磁性交换的单分子磁体和单链磁体来说，其自旋各向异性对磁性的影响很大，而各向异性则随分子晶体的磁性离子种类、分子结构、配位场等因素的影响<sup>[20][21][22][23]</sup>。在物理本质上，分子总自旋各向异性来源于各磁性离子自旋各向异性，但却不是它们的简单之和，关于二者之间的关联及其物理内涵，目前仍没有相关文献报道。另外，磁化强度与磁化率是反映分子磁性的两个最重要的物理量，他们在物理本质上应该是一致的，表征这两个磁性物理量的参数应该是自洽的。但目前众多的文献往往只给出磁化强度与磁化率的实验测量结果，特别是对磁化强度的测量很多都是在低温低场下进行的，低温高场下的实验测量比较少，这对更深入地了解分子各向异性与磁性离子的种类、分子结构、配位场之间的关联及其对分子晶体磁性的影响是欠缺的。在理论方法方面，用自旋Hamiltonian理论来解决上述问题时，其最基本的理论背景就是量子力学中的角动量理论及其微扰方法。量子力学的微扰方法有一个基本前提就是外场较弱，可以看作微扰来处理。目前很多的文献只是对磁化率进行简单的理论计算或实验数据的拟合，而很少对磁化强度及其高场下

的磁化强度进行理论计算与理论分析, 更没有对表征这两个磁性物理量参数的自洽性进行较为细致的探讨。

分子晶体磁性定量计算的困难主要是磁耦合常数是两个多重态的能量差, 它的数量级一般只有几个波数到几百个波数, 相当于  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  eV, 而不同自旋态的总键能在几百至上千 eV, 这需要比较两个大数的微小差别, 因而对计算精度提出了非常高的要求, 在现阶段还很难达到, 故这种直接计算相关能级方法目前还不是一个普遍可行的方法<sup>[24]</sup>。研究表明, 采用建立近似理论模型的方法, 寻找分子磁性与其磁性离子间的交换模式、分子的拓扑结构、配位场的量化关系是比较成功的方法和途径<sup>[1][25][26][27][28][29][30][31]</sup>。目前, 国际上比较著名的理论模型及其相对应的计算程序有Anisoft程序<sup>[32]</sup>、MAGPACK程序包<sup>[33][34]</sup>、MagSaki软件<sup>[35]</sup>及北京大学的BJMAG程序包<sup>[36]</sup>等。

Anisoft程序<sup>[32]</sup>是在Matlab平台上发展起来的, 通过拟合基态下高自旋分子簇的磁化强度数据, 可得到相同磁性离子的朗德因子 $g_{iso}$ 值及分子簇总自旋各向异性的 $D_{tot}$ 、 $E_{tot}$ 值。其自旋Hamiltonian可表示为:

$$\hat{H} = D_{tot} \hat{S}_z^2 + E_{tot} (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) + g_{iso} \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (1.1)$$

其中 $\mu_B$ 为玻尔磁子,  $D_{tot}$ 、 $E_{tot}$ 分别为主轴的(axial)、菱边的(rhombic)各向异性零场分裂因子;  $\mathbf{S}$ 、 $\mathbf{B}$ 分别为分子簇总自旋、外磁场矢量。从(1.1)式的Hamiltonian可看出, 该方法没有考虑各项同性交换项, 而该交换项在分子磁交换作用中是占主导地位的, 故Anisoft软件不能计算从低温到高温下的磁化率, 且在低温高场情况下使用比较可靠。另外, 该方法不能得到各单离子自旋各向异性的 $D_{i(ion)}$ 、 $E_{i(ion)}$ 值, 当基态总自旋不能被严格确认时, 使用Anisoft软件计算的各向异性的零场分裂因子也不是很可靠, 故其应用范围受到了一定的局限。

MAGPACK程序包<sup>[33][34]</sup>是个能对多核分子簇进行磁性计算非常强有效的计算程序, 其运算能力及功能是目前所知计算分子磁性程序中最强的, 这是由一个团队经过了十余年的共同努力的结果。该程序包可以计算分子簇的能量本征值、本征矢、磁化率、磁化强度、比热及非弹中子散射谱等。其Hamiltonian通常表示为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{BQ} + \hat{H}_{AS} + \hat{H}_{AN} + \hat{H}_{siani} \quad (1.2)$$

其中 $\hat{H}_0 = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$ 为Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV)项, 即各向同性交

换项； $\hat{H}_{BQ} = -\sum_{i,j} j_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j)^2$  为双平方交换项； $\hat{H}_{AS} = -\sum_{i,j} G_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j)^2$  为反对称交换

项； $\hat{H}_{AN} = -2\sum_{i,j} \sum_{\alpha} j_{ij}^{\alpha} \hat{S}_i^{\alpha} \hat{S}_j^{\alpha} (\alpha = x, y, z)$  为各向异性交换项；

$\hat{H}_{siani} = \sum_i D_{i(ion)} \hat{S}_{iz}^2 + \sum_i E_{i(ion)} (\hat{S}_{ix}^2 - \hat{S}_{iy}^2)$  为单离子自旋各向异性项。MAGPACK 的理

论方法大量运用了高等量子力学中的 Wigner-Eckart 定理及不可约张量(ITO)的表示及运算方法，对诸如材料、化学等专业的研究人员来说深奥难懂，大部分科研人员望而却步。也正因此，其计算速度较快，特别是在只算各向同性的情况下，能进行分割模块计算，计算速度及其容量都大大提高。但在计算各向异性或加上 Zeeman 效应项时，也是不能进行分割模块的，这是由各向异性的特征(与磁量子数相关)所决定的。从(1.2)式的 Hamiltonian 量可看出，该程序包的功能非常大，可考虑较多因素的影响。该方法刚好与 Anisoft 程序相反，可考虑各磁性离子间的相互交换作用及各单离子自旋各向异性的  $D_{i(ion)}$ 、 $E_{i(ion)}$  值，但没能考虑分子簇总自旋各向异性的  $D_{tot}$ 、 $E_{tot}$  值对其磁性的影响，当然也不能反映出单离子自旋各向异性与分子簇总自旋各向异性之间的关联。同时，该方法涉及到的参数较多，很难通过有限次的运算就能很好地拟合所测量的实验数据，且各参数又在合理范围。

MagSaki 软件<sup>[35]</sup>是个非常好的能计算双核 Co(II) 粒子化合物磁性的软件，其最大的特点是直接利用解析解的形式，给出包括各向同性、各向异性及旋轨耦合等参数的磁性。但对于多个 Co(II) 粒子化合物，考虑各项异性及旋轨耦合后，因过于复杂而得不到其解析解。另外，目前该程序只是针对双核 Co(II) 粒子化合物，显然限制了该软件的应用。

北京大学的 BJPACK 软件包<sup>[36]</sup>是基于不可约张量算符(ITO)的理论方法，运用一些技巧来自动获得好量子数从而可进行模块式的对角化。该方法已运用于高核分子簇的磁性计算，但只能对各向同性交换项进行处理，不能考虑单离子自旋各向异性的  $D_{i(ion)}$ 、 $E_{i(ion)}$  值及分子簇总自旋各向异性的  $D_{tot}$ 、 $E_{tot}$  值之间的关联及其对磁性的影响。

上述的主要模型及其相应的计算程序不能同时考虑分子晶体中各单离子自旋各向异性、分子总自旋各向异性、以及他们之间的关联和对分子磁性的影响。其主要原因就是各向异性必须要考虑其磁量子数，这样其复杂程度就以

$\prod_{i=1}^N (2S_i + 1)$  (假如分子是由自旋为  $S_i$  的磁性离子构成,  $N$  为磁性粒子数目) 的方式增加; 另外在考虑单离子自旋各向异性、分子总自旋各向异性时必须在不同的量子表象中表示他们之间的关联, 这也给理论研究带来了一定的难度。鉴于本人在轻核反应研究工作的积累 [37][38][39][40][41][42][43][44][45][46], 尝试着利用轻核反应中跃迁几率角动量因子的推导方法 [40][47], 利用本征函数中的耦合表象与非耦合表象之间的转换技巧, 基于自旋 Hamiltonian 理论进行分子晶体磁性的理论计算研究。

本文第 2 章主要介绍分子磁性的量子理论基础, 试图从量子力学与分子磁学的角度系统介绍相关的入门知识; 从这一章节中可看到经典分子磁学中简单的理论计算公式是如何通过量子力学的角度得到验证或推导的。第 3 章介绍自旋 Hamiltonian 量中占主要贡献的各向同性交换项的计算方法, 即 HDVV 模型的计算方法; 同时, 还分别介绍了不同方法的优点及其局限性, 并给出了一些实例。第 4 章介绍了同时考虑各向同性交换、Zeeman 项及单离子自旋各向异性、分子总自旋各项异性时的理论基础及其计算方法; 利用此理论及方法得到了的 3 核  $\{\text{Ni}_3\}$  分子簇磁性的解析解; 同时给出了应用本人研制的数值计算程序包(即 MPC 程序包)及著名的 MAGPACK 程序包来计算一些分子簇的具体实例。第 5 章介绍一维线性分子链磁性的经典自旋、半量子化自旋的理论计算方法; 利用经典自旋方法推导了包含任意交换系数的磁化率的解析表达式; 在跃迁矩阵方法的基础上, 给出了同时考虑 Zeeman 项及单离子各向异性时的经典自旋的数值理论计算方法。第 6 章介绍了本文研究分子磁性的流程方案, 最后给出总结与展望。

## 2 分子磁性的量子理论基础

### 2.1 量子力学的基本原理

微观粒子的运动行为表现为波粒二像性，不能用经典运动轨迹来描述和记录，它不服从Newton定律，也不能套用经典波动方程，从而必须寻找和建立新的运动方程，即科学家们所称之为“量子力学”理论<sup>[48]</sup>。量子力学无法依据现成的经典物理理论导出，需要以若干基本假定为出发点，再通过逻辑推理来建立。这些“基本假定”的地位与作用，类似于平面几何中的公理。然而，几何公理表述的内容是具体的，它们直接来源于人们的直觉与经验；量子力学基本假定的表述则是抽象的，它们源自杰出科学家们大胆的梦想与推测，故又称之为“公设”，也就是量子力学的基本原理，其科学性被越来越多的实验事实所证实。

**原理一：**微观体系的状态能用波函数完全描述，波函数为几率波，且满足三个标准条件(单值、有限、连续)。

经典波(如声波、机械波等)波函数的物理意义是给定时刻下空间每一点的振幅，而波的强度正比于振幅。量子力学中的波函数则认为实物粒子的波函数与找到该粒子的几率相联系，必须是可归一化的，归一化是经典波函数所没有的。

**原理二：**微观体系的力学量用厄米算符表示。

经典物理的运动具有“轨迹”，能严格确定实物粒子的位置、速度、动能、动量等物理量。量子力学中由于粒子的波粒二象性，从而使粒子的“轨迹”不复存在，需要建立新的表达形式(厄米算符)来表示实物粒子的位置、速度、动能、动量等物理量。没有根据和严格的推导，但为实验所证实。

**原理三：**微观体系力学量算符的全部本征函数构成一个数学完备集，体系的任意状态均可表示为这些本征函数的线性组合。

第一句表示力学量算符的全部本征函数足够用了；第二句则表示量子力学中波的叠加原理。

**原理四：**微观体系力学量算符的测量平均值等于算符的状态期望值。

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau \quad (2.1.1a)$$

或

$$\bar{F} = \frac{\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.1.1b)$$

例如 Hamiltonian 量(也叫能量算符)可表示为:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} U(\hat{r}_{ij}, t) \quad (2.1.2)$$

第一项为体系的动能项, 第二项为体系的相互作用项, 则 Hamiltonian 量的期望值即为体系的能量(既可表现为分立形式, 又可表现为连续形式)。

**原理五:** 微观体系波函数随时间的演化遵从薛定谔方程。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = [-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.3)$$

定态薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.4)$$

理论上解出了上述薛定谔方程(2.1.3)或(2.1.4)式, 则微观体系的所有物理量也就应该都知道。

另外, 只有在量子力学中引入微观粒子的自旋才能很好地解释一些实验现象, 不同的粒子具有不同的自旋, 并把自旋归为角动量的一种。自旋角动量的引入对于经典物理来说也是一很大之不同。

## 2.2 分子体系 Hamiltonian 量的表示形式

对于分子体系的磁性而言, 其 Hamiltonian 量的动能项相对来没有太大的影响, 故在磁性研究中常忽略该项。实验和理论都证明了对于分子体系来说, 系统的相互作用能(有时也叫交换能)与电子的自旋有关。文献 [31] 中以氢分子中的基态为例给出了详细地推导过程及结论。即由于存在交换能, 氢分子的基态能量与两电子自旋( $s_1, s_2$ )的相对取向有关

$$E = \text{const} - 2A s_1 \cdot s_2 \quad (2.2.1)$$

其中  $A$  为两电子之间的交换能。早在 1928 年, Heisenberg 首先将氢分子的交换作用模型推广到多原子系统, 即在由  $N$  个原子组成的系统中, 每个原子仅有一个电子对磁性有贡献; 原子处于无极化状态, 只需考虑不同原子中电子的交换作用; 并认为交换作用是一种近程作用, 即 Hamiltonian 量只对近邻原子对求和 [49]

$$E = -2 \sum_{i < j} A_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (2.2.2)$$

其中  $A_{ij}$  为第  $i$ 、第  $j$  原子对磁性有贡献电子之间的交换能。后来, Dirac<sup>[50]</sup> 及 Van Vleck<sup>[51]</sup> 加入了泡利不相容原理, 即认为在同一原子内电子间也有交换能, 该项交换能的交换积分恒为正, 使原子或离子中不满壳层的电子按洪德定则排布。

$$E = -2 \sum_{i < j} \sum_{p, q} J_{ij} \mathbf{s}_{ip} \cdot \mathbf{s}_{jq} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \left( \sum_p \mathbf{s}_{ip} \right) \cdot \left( \sum_q \mathbf{s}_{jq} \right) = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.2.3)$$

其中  $\mathbf{S}_i$ 、 $\mathbf{S}_j$  分别为第  $i$ 、第  $j$  原子或离子的自旋,  $J_{ij}$  为第  $i$ 、第  $j$  原子或离子间的交换能。得到(2.2.3)式是要考虑到泡利不相容原理及洪德定则。

当分子体系的交换作用以上述思想来描述时, 其 Hamiltonian 量可表示为:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (2.2.4)$$

此即为著名的 HDVV 模型, 也叫做各向同性交换模型, 是交换能中的主要项。

除了要考虑各向同性交换项外, 还要考虑外磁场作用(即 Zeeman 效应项), 在一些情况下还要考虑单离子自旋各向异性的影响, 其 Hamiltonian 量可表示为:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \mu_B \sum_i g_i \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i + \sum_i D_i \hat{S}_{iz}^2 + \sum_i E_i (\hat{S}_{ix}^2 - \hat{S}_{iy}^2) \quad (2.2.5)$$

其中  $\mathbf{B}$  为外磁场,  $g_i$  为第  $i$  个离子的朗德因子;  $D_i$ 、 $E_i$  分别为 axial 及 rhombic 单离子各向异性零场分裂因子( $D_i > E_i$ ), 有时也叫定域单离子各向异性(local single-ion anisotropy)因子。

一般情况下要考虑外磁场的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴方向。即要分别测量和计算出晶体在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴方向的磁化率, 则平均磁化率可表示为  $\bar{\chi}_{mol} = (\chi_x + \chi_y + \chi_z)/3$ 。对于粉末状样品, 可认为  $\chi_x = \chi_y$ , 其平均磁化率可简化为  $\bar{\chi}_{mol} = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3$ , 其中  $\chi_{||}$ 、 $\chi_{\perp}$  分别表示为沿外磁场  $z$  轴方向及垂直  $z$  轴方向的磁化率。而对于单晶, 在很多情况下, 则只考虑其  $z$  轴方向即可。同样, 在很多情况下也只考虑到轴向的单离子各向异性, 即忽略  $E_i$ 。

在我们后面的研究中, 为避免过于参数化, 将只考虑  $z$  轴方向的磁性, 即体系的 Hamiltonian 量可表示为:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \mu_B B \sum_i g_i \hat{S}_{iz} + \sum_i D_i \hat{S}_{iz}^2 + \sum_i E_i (\hat{S}_{ix}^2 - \hat{S}_{iy}^2) \quad (2.2.6)$$

另外, 在一些文献中<sup>[27][34][33]</sup>, 还考虑了双平方交换项(biquadratic exchange):

$$\hat{H}_{BQ} = -\sum_{i,j} j_{ij} (\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j)^2 \quad (2.2.7)$$

反对称交换项 (antisymmetric exchange):

$$\hat{H}_{AS} = -\sum_{i,j} G_{ij} (\hat{S}_i \times \hat{S}_j)^2 \quad (2.2.8)$$

各项异性交换项 (anisotropic exchange):

$$\hat{H}_{AN} = -2\sum_{i,j} \sum_{\alpha} j_{ij}^{\alpha} \hat{S}_i^{\alpha} \hat{S}_j^{\alpha}, (\alpha = x, y, z) \quad (2.2.9)$$

考虑这些交换项时，使得理论计算极其复杂。尽管已有现成的程序包 (MAGPACK)，但参数太多，计算难度很大，也不利于理论计算与实验数据的分析。为能很好地与实验数据较好地结合与分析，并避免过于参数化，故在本工作中所考虑的 Hamiltonian 量主要以(2.2.6)式为基础。

## 2.3 单离子磁性的量子理论基础

### 2.3.1 分子体系磁性的影响因素

人类对磁性现象的认识，经历了长期的过程。到目前为止，对磁性现象本质的认识是建立在量子理论的基础上。从微观本质上说，一切物质的磁性都来源于原子中的电子自旋磁矩、电子轨道磁矩和原子核磁矩。原子核磁矩的贡献在实际的理论计算及分析中一般忽略，因为原子核中一个核子的质量约为电子质量的  $10^3$  倍，故原子核磁矩远远小于电子磁矩的(约  $10^{-3}$  倍)。对于实际材料而言，其磁性除了受到各单个磁性离子的影响外，还与分子的拓扑结构、各单离子间的相互作用及外磁场等因素的影响，其分子磁性关联示意图如图 2.1 所示。

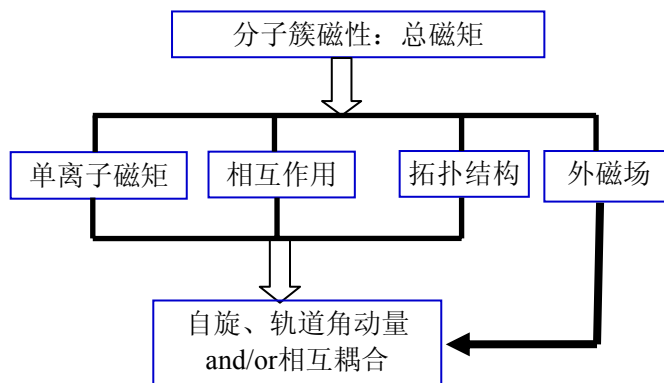


图 2.1 分子磁性关联示意图

### 2.3.2 单离子电子组态



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库